

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)6月4日

C 07 C 43/18
A 61 K 7/46
C 07 C 49/443
49/633
69/03

7419-4H
6675-4C
7824-4H
7824-4H
6556-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 4, 8-ジメチルビシクロ〔3.3.1〕ノナン誘導体

⑯ 特 願 昭58-1208345

⑰ 出 願 昭58(1983)11月8日

⑱ 発 明 者 武 田 真 茨城県稲敷郡阿見町大字若栗1315番地 三菱油化株式会社
中央研究所内⑲ 発 明 者 岩 根 寛 茨城県稲敷郡阿見町大字若栗1315番地 三菱油化株式会社
中央研究所内

⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 出 願 人 三菱油化ファイン株式会社 東京都港区赤坂1丁目11番41号

㉒ 代 理 人 弁理士 津 国 肇

最終頁に続く

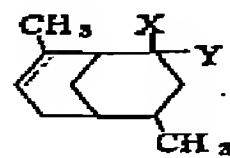
明 細 書

1. 発明の名称

4, 8-ジメチルビシクロ〔3.3.1〕ノナン誘導体

2. 特許請求の範囲

次式〔1〕:



〔1〕

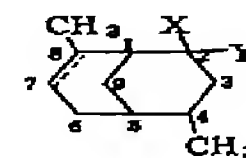
(式中、X及びYは；いずれか一方が、炭素原子数1～5の直鎖状若しくは分枝状のアルコキシ基又は炭素原子数2～3のアシロキシ基を表わし、他方が水素原子を表わすか；共同してオキソ(=O)を表わし；破線は、場合により存在する二重結合を表わす。)

で示される4, 8-ジメチルビシクロ〔3.3.1〕ノナン誘導体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規な4, 8-ジメチルビシクロ〔3.3.1〕ノナン誘導体に関し、更に詳しくは、

次式〔1〕:



〔1〕

(式中、X及びYは；いずれか一方が、炭素原子数1～5の直鎖状若しくは分枝状のアルコキシ基又は炭素原子数2～3のアシロキシ基を表わし、他方が水素原子を表わすか；共同してオキソ(=O)を表わし；破線は、場合により存在する二重結合を表わす。)

で示される4, 8-ジメチルビシクロ〔3.3.1〕ノナン誘導体に関するものである。

本発明化合物は、強力な香気を有する芳香性物質であり、以下に示す合成経路に従って製造することができる。

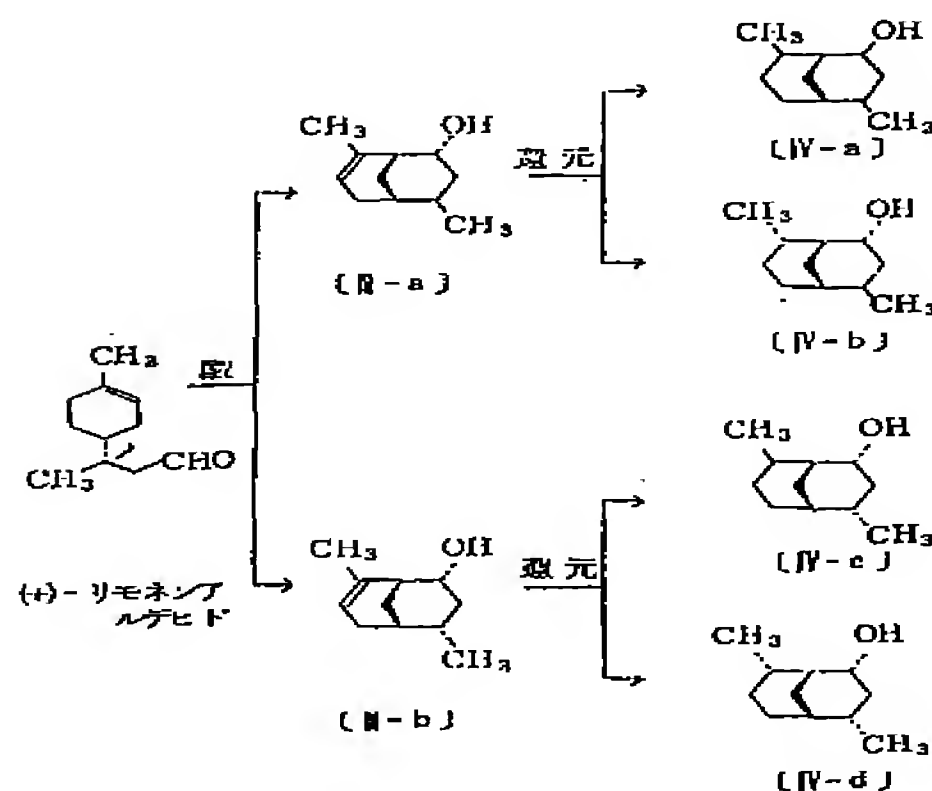
(式中、 R^1 は、炭素原子数1～5の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基を異にし、 R^2 は、炭素原子数1～2のアルキル基を異にする。)

前記式において、 R^2 で表わされる炭素原子数1～5の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-アミル基、イソアミル基、*sec*-アミル基、*tert*-アミル基などが挙げられ、 R^2 で表わされる炭素原子数1～2のアルキル基としては、メチル基、エチル基が挙げられる。

本発明において出発物質として用いる前記式(II)で示される(+)及び/又は(-)-リモネンアルデヒドは、特開昭55-47638号に開示されているように、リモネンのヒドロホルミル化反応によつて製造することができる。即ち(+)及び/又は(-)-リモネンを一酸化炭素及び水素と反応させることによつて夫々製造される。

また本発明化合物の前駆体である前記式(III)又は(IV)で示される4,8-ジメチルビシクロ[3.3.1]

ノナ-7-エン-2-オール又はその還元化物である4,8-ジメチルビシクロ[3.3.1]ノナ-2-オールは、特開昭57-223258号記載の方法により得ることができる。即ち、(+)及び/又は(-)-リモネンアルデヒド(II)を酸触媒の存在下に分子内閉鎖させ、あるいは更に環内二重結合を還元することによつて、得られる。特に分子内閉鎖は極めて立体選択性が高く進行する。更に詳しく説明すると例えば、(+)リモネンアルデヒドからは下記に示すように6種の本発明化合物の前駆体である前記式(III)又は(IV)で示される化合物が得られる。



前記式(Ⅲ-a)及び(Ⅲ-b)は、(1R, 2R, 5R)-4, 8-ジメチルビシクロ(3.3.1)ノナ-7-エン-2-オール、また(Ⅳ-a)、(Ⅳ-b)、(Ⅳ-c)及び(Ⅳ-d)は、(1R, 2R, 5R)-4, 8-ジメチルビシクロ(3.3.1)ノナ-2-オールの夫々立体異性体である。

同様にして、(-)-リモネンアルデヒドからは前記化合物と鏡像関係にある(1S, 2S, 5S)-4, 8-ジメチルビシクロ(3.3.1)ノナ-7-エン-2-オールの立体異性体2個及び(1S, 2S, 5S)-4, 8-ジメチルビシクロ(3.3.1)ノナ-2-オールの立体異性体4個が得られる。

本発明化合物の前記式(Ⅰ-a)で示される4, 8-ジメチルビシクロ(3.3.1)ノナ-7-エン-2-イルアルキルエーテル類の、具体例としては、4, 8-ジメチルビシクロ(3.3.1)ノナ-7-エン-2-イルメチルエーテル、4, 8-ジメチルビシクロ(3.3.1)ノナ-7-エン-2-イルエチルエーテル、4, 8-ジメチルビシクロ(3.3.1)ノナ-7-エン-2-イルイソプロピル

エーテル及び4, 8-ジメチルビシクロ(3.3.1)ノナ-7-エン-2-イルイソアミルエーテルなどが挙げられる。

これらの化合物(Ⅰ-a)は、リモネンアルデヒド(Ⅱ)又は化合物(Ⅲ)と、

次式(V): R^1OH

(式中、 R^1 は、前記と同義である。)

で示されるアルコール化合物とを、酸触媒の存在下で、生成水を除去しながら反応させることにより製造することができる。

酸触媒としては、硫酸、リン酸及びホウ酸などの無機酸、p-トルエンスルホン酸やベンゼンスルホン酸などの有機酸並びに強酸性陽イオン交換樹脂などがあげられる。酸触媒の使用量は、広範囲にわたり変え得るが、通常は、原料のリモネンアルデヒド(Ⅱ)又は化合物(Ⅲ)に対して0.5~30重量パーセント、好ましくは3~15重量パーセントである。

アルコール化合物(V)の使用量は、原料に対して2~20倍モル、好ましくは5~15倍モルで

ある。反応温度は、通常常温からアルコール化合物(V)の沸点温度の範囲内であることが好ましい。

また、別法として、化合物(Ⅲ)を適当な溶媒の存在下に、アルカリ金属又はアルカリ金属水素化物と接触せしめてアルカリ金属塩とし、該化合物を取り出すことなくハロゲン化アルキルと反応させることにより容易に化合物(Ⅰ-a)を製造することができる。アルカリ金属又はアルカリ金属水素化物としては、ナトリウム、リチウム、カリウム、水素化ナトリウム、水素化リチウムなどが挙げられる。これらの使用量は、化合物(Ⅲ)に対して1~10倍モルであり、好ましくは2~5倍モルである。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミドなどがあげられ、その使用量は、原料に対して容積で1~10倍、好ましくは1~5倍である。反応温度は、0~100℃、好ましくは20~80℃である。

本発明化合物の前記式(Ⅰ-b)で示される4, 8-ジメチルビシクロ(3.3.1)ノナ-2-イルアルキルエーテル類の具体例としては、4, 8-

-ジメチルビシクロ(3.3.1)ノナ-2-イルエチルエーテル及び4, 8-ジメチルビシクロ(3.3.1)ノナ-2-イルイソプロピルエーテルなどが挙げられる。

これらの化合物(Ⅰ-b)は、化合物(Ⅰ-a)の通常の接触水素反応により製造することができる。使用される触媒は、パラジウム付活性炭、ラネーニッケル又は酸化白金などであり、その使用量は原料(Ⅰ-a)に対して重量で0.1~20%、好ましくは2~10%である。溶媒がなくとも本反応は進行するが、通常、メタノール又はエタノールなどの低級アルコール類や酢酸、ジオキサン、シクロヘキサンなどの適当な溶媒を使用することが好ましい。溶媒の使用量は、原料(Ⅰ-a)に対して容積で0.5~2.0倍、好ましくは5~15倍である。反応温度は、0~150℃、好ましくは50~100℃であり、反応水素圧力は、0.1~50 atm、好ましくは1~30 atmである。

また化合物(Ⅰ-b)は、化合物(Ⅳ)のエーテル化によつても製造することができる。この反応

は、前述した酸触媒又はアルカリ金属若しくはアルカリ金属水素化物を用いる化合物〔Ⅰ-a〕の製造方法と同様に行うことができる。

本発明化合物の前記式〔Ⅰ-c〕で示される4,8-ジメチルビシクロ〔3.3.1〕ノナ-7-エン-2-イルエステル類の具体例としては、4,8-ジメチルビシクロ〔3.3.1〕ノナ-7-エン-2-イルアセテート、4,8-ジメチルビシクロ〔3.3.1〕ノナ-7-エン-2-イルプロピオネートなどが挙げられる。

また、前記式〔Ⅰ-c〕で示される4,8-ジメチルビシクロ〔3.3.1〕ノナ-2-イルエステル類の具体例としては、4,8-ジメチルビシクロ〔3.3.1〕ノナ-2-イルアセテートなどが挙げられる。

これらの化合物〔Ⅰ-c〕又は〔Ⅰ-e〕は、それぞれ、化合物〔Ⅲ〕又は〔Ⅳ〕を常法に従いエステル化することにより製造することができる。即ち、化合物〔Ⅲ〕又は〔Ⅳ〕を、例えば、塩化アセチルや塩化プロピオニルなどの酸ハロゲン化物又は

無水酢酸や無水プロピオン酸などの酸無水物で処理することにより容易に目的物を得ることができる。酸ハロゲン化物又は酸無水物の使用量は、原料〔Ⅲ〕又は〔Ⅳ〕に対して1~2倍モル、好ましくは1~1.2倍モルである。溶媒がなくても本反応は進行するが、通常、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン又はジオキサンなどの適当な溶媒を使用することが好ましい。溶媒の使用量は、原料〔Ⅲ〕又は〔Ⅳ〕に対して容積で1~10倍、好ましくは1~5倍である。反応温度は、0~100℃、好ましくは20~80℃である。

本発明化合物の前記式〔Ⅰ-d〕で示される4,8-ジメチルビシクロ〔3.3.1〕ノナ-7-エン-2-オン又は前記式〔Ⅰ-f〕で示される4,8-ジメチルビシクロ〔3.3.1〕ノナ-2-オンは、それぞれ、化合物〔Ⅲ〕又は〔Ⅳ〕を常法に従い酸化することにより製造することができる。酸化剤としては、クロム酸、酸化銀、過マンガン酸カリウムや重クロム酸カリウムなどが挙げられる。その使用量は、原料〔Ⅲ〕又は〔Ⅳ〕に対して1~10

倍モル、好ましくは1~3倍モルである。溶媒は、使用した方が好ましく、好ましい溶媒としては、水、アセトン、ヘキサン、ベンゼンなどが挙げられる。その使用量は、原料〔Ⅲ〕又は〔Ⅳ〕に対して容積で1~20倍、好ましくは5~15倍である。反応温度は、-10~30℃、好ましくは-5~25℃である。

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、これらの実施例は、本発明の範囲を何ら制限するものではない。

実施例 1

4,8-ジメチルビシクロ〔3.3.1〕ノナ-7-エン-2-イルイソプロピルエーテル〔Ⅰ-a〕の合成

(+)-リモネンアルデヒド10g(50.2mmol)をイソプロピルアルコール40mlに溶解し、強酸性陽イオン交換樹脂としてアンバーリスト15を1g加え15時間加熱還流した。冷却後、アンバーリスト15を濾別し、イソプロピルアルコールを留去した。残渣をカラムクロマトグラフィーに

付し、トルエン溶出部から標記化合物10.4gを得た。本化合物は、甘いカンファー様の香気を有していた。

収率 83%

$n_D^{25} = 1.4747$

NMR(CDCl₃) δ ppm; 0.95(3H, d), 1.17(6H, d), 1.1~2.8(12H, m), 3.5(1H, m), 3.72(1H, qq), 5.5(1H, m)
IR(液膜) cm^{-1} ; 2950, 2910, 2870, 1660, 1447, 1374, 1361, 1330, 1170, 1141, 1121, 1095, 1080, 1060, 983, 800

実施例 2

4,8-ジメチルビシクロ〔3.3.1〕ノナ-7-エン-2-イルエチルエーテル〔Ⅰ-a〕の合成

実施例1と同様に処理して、(+)-リモネンアルデヒド16.6g(100mmol)から標記化合物16.5gを得た。

本化合物は、新鮮で清涼感のあるピネン様の香気を有していた。

収率 85%

$n_D^{23} = 1.4813$
NMR(CDC Cl_3) δ ppm: 0.95 (3H, d), 1.18 (3H, t), 1.1 - 2.8 (12H, m), 3.3 (1H, m), 3.5 (2H, q), 5.5 (1H, m)
IR(液膜) cm^{-1} : 2930, 2900, 2860, 1660, 1442, 1365, 1341, 1105, 1074, 800

実施例 3

4, 8-ジメチルビシクロ[3.3.1]ノナ-7-エン-2-イルイソアミルエーテル[1-a]の合成

実施例 1 と同様に処理して、(-)-リモネンアルデヒド 16.6 g (100 mmol) から標記化合物 19.1 g を得た。

本化合物は、新鮮なカンファ-様の香気を有していた。

収 率 81%

$n_D^{23} = 1.4768$

NMR(CDC Cl_3) δ ppm: 0.95 (9H, d), 1.0 - 2.8 (15H, m), 3.3 (1H, m), 3.45 (2H, t), 5.5 (1H, m)

m), 5.5 (1H, m)

IR(液膜) cm^{-1} : 2910, 2870, 2810, 1660, 1445, 1370, 1190, 1100, 798

実施例 5

4, 8-ジメチルビシクロ[3.3.1]ノナ-2-イルメチルエーテル[1-b]の合成

4, 8-ジメチルビシクロ[3.3.1]ノナ-7-エン-2-イルメチルエーテル[1-a] 1 g (5.6 mmol) をエチルアルコール 10 ml に溶解し、5 g Pd/C 0.1 g を加え、水素圧力 20 atm、反応温度 70 °C で 6 時間、加熱撹拌した。冷却後、Pd/C を分別し、エチルアルコールを減圧留去した。残渣をカラムクロマトグラフィーに付し、トルエン溶出部から、標記化合物 0.95 g を得た。

本化合物は、カンファ-様の香気を有していた。

収 率 94%

$n_D^{27} = 1.4751$

NMR(CDC Cl_3) δ ppm: 0.95 (3H, d), 1.0 - 2.8 (15H, m), 3.33 (3H, s), 3.5 (1H, m)
IR(液膜) cm^{-1} : 2950, 2910, 2860, 1480,

特開昭 60-100532(5)

IR(液膜) cm^{-1} : 2950, 2910, 2880, 1660, 1450, 1362, 1348, 1100, 800

実施例 4

4, 8-ジメチルビシクロ[3.3.1]ノナ-7-エン-2-イルメチルエーテル[1-a]の合成

4, 8-ジメチルビシクロ[3.3.1]ノナ-7-エン-2-オール[II] 10 g (60.2 mmol) をテトラヒドロフラン 60 ml に溶解し、ナトリウム 1.3 g (56.5 mmol) を加え 40 °C で加熱撹拌した。ナトリウムが溶解した後、ヨウ化メチル 12.8 g (90 mmol) を滴下し、40 °C で 10 時間加熱撹拌した。冷却後、テトラヒドロフランを減圧留去し、残渣をカラムクロマトグラフィーに付し、トルエン溶出部から、標記化合物 7.8 g を得た。

本化合物は、消旋酸のあるカンファ-様の香気を有していた。

収 率 72%

$n_D^{23} = 1.4867$

NMR(CDC Cl_3) δ ppm: 0.95 (3H, d), 1.0 - 2.8 (12H, m), 3.37 (3H, s), 3.5 (1H,

1450, 1372, 1190, 1105, 990

実施例 6

4, 8-ジメチルビシクロ[3.3.1]ノナ-7-エン-2-イルアセテート[1-c]の合成

4, 8-ジメチルビシクロ[3.3.1]ノナ-7-エン-2-オール[II] 10 g (60.2 mmol) をテトラヒドロフラン 40 ml に溶解し、無水酢酸 6.8 g (66.6 mmol) 及びピリジン 5.2 g (65.7 mmol) を加え 5 時間、加熱還流した。冷却後、テトラヒドロフランを留去し、残渣をカラムクロマトグラフィーに付した。トルエン溶出部から、標記化合物 10.9 g を得た。本化合物は、ウツデ-様の香気を有していた。

収 率 87%

$n_D^{23} = 1.4850$

NMR(CDC Cl_3) δ ppm: 0.95 (3H, d), 1.1 - 2.3 (10H, m), 2.03 (3H, s), 2.4 (2H, m), 5.0 (1H, m), 5.6 (1H, m)

IR(液膜) cm^{-1} : 3000, 2950, 2920, 2830, 1730, 1450, 1375, 1363, 1245, 1053, 1025,

実施例 7

4, 8-ジメチルビシクロ[3.3.1]ノナ-2-イルアセテート[1-e]の合成

実施例 6 と同様に処理して、4, 8-ジメチルビシクロ[3.3.1]ノナ-2-オール[IV] 10 g (59.4 mmol) から誘配化合物 11.5 g を得た。

本化合物は、ウンディー様の香気を有していた。

収 率 9.2%

$n_D^{23} = 1.4754$

NMR(CDC₂) δ ppm: 0.95 (3H, d), 1.12 (3H, d), 1.1-2.8 (12H, m), 2.01 (3H, s), 5.1 (1H, m)

IR(液膜) cm^{-1} : 2950, 2925, 2870, 1740, 1482, 1450, 1370, 1243, 1025

実施例 8

4, 8-ジメチルビシクロ[3.3.1]ノナ-7-エン-2-イルプロピオネート[1-c]の合成

実施例 6 と同様に処理して、4, 8-ジメチルビシクロ[3.3.1]ノナ-7-エン-2-オール[III]

去し、残液をカラムクロマトグラフィーに付した。トルエン溶出部から誘配化合物 4.2 g を得た。本化合物は、フルーティーでジャスミン様の香気を有していた。

収 率 8.5%

$n_D^{23} = 1.5030$

NMR(CDC₂) δ ppm: 1.06 (3H, d), 1.4-3.2 (12H, m), 5.6 (1H, m)

IR(液膜) cm^{-1} : 2940, 2900, 1703, 1660, 1442, 1375, 1270, 1220, 808

実施例 10

4, 8-ジメチルビシクロ[3.3.1]ノナ-2-オン[1-f]の合成

実施例 9 と同様に処理して 4, 8-ジメチルビシクロ[3.3.1]ノナ-2-オール[IV] 10 g (60.2 mmol) から誘配化合物 8.0 g を得た。

本化合物は、フローラルでメントール様の香気を有していた。

収 率 8.1%

$n_D^{23} = 1.4852$

5.0 g (30.1 mmol) から誘配化合物 6.0 g を得た。

本化合物は、ウンディー様の香気を有していた。

収 率 9.0%

$n_D^{27} = 1.4821$

NMR(CDC₂) δ ppm: 0.95 (3H, d), 1.16 (3H, t), 1.1-2.8 (12H, m), 2.02 (2H, q), 5.1 (1H, m), 5.6 (1H, m)

IR(液膜) cm^{-1} : 2930, 2910, 2870, 2825, 1730, 1450, 1372, 1353, 1340, 1180, 1075, 1010, 800

実施例 9

4, 8-ジメチルビシクロ[3.3.1]ノナ-7-エン-2-オン[1-d]の合成

4, 8-ジメチルビシクロ[3.3.1]ノナ-7-エン-2-オール[III] 5 g (30.1 mmol) をアセトン 30 ml に溶解し、20% 硫酸水溶液 20 ml に溶かしたクロム酸 6 g (60.2 mmol) を滴下し、0℃で3時間攪拌した。反応液に水 100 ml を加えトルエン 30 ml で抽出した。トルエンを減圧留

NMR(CDC₂) δ ppm: 0.87 (3H, d), 1.07

(3H, d), 1.0-2.8 (12H, m)

IR(液膜) cm^{-1} : 2940, 2910, 2860, 1700, 1450, 1410, 1374, 1237

第 1 頁の続き

| | | | | |
|--------|-----|-----|-------------------------------|----------|
| ②発 明 者 | 吉 田 | 彰 | 茨城県稲敷郡阿見町大字若栗1315番地 中央研究所内 | 三菱油化株式会社 |
| ②発 明 者 | 森 | 輝 雄 | 茨城県稲敷郡阿見町大字若栗1315番地 中央研究所内 | 三菱油化株式会社 |